

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 116 932
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84101466.5

(51) Int. Cl.: C 07 D 333/38
A 01 N 47/36

(22) Anmeldetag: 13.02.84

(30) Priorität: 19.02.83 DE 3305866

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.84 Patentblatt 84/35

(72) Erfinder: Acker, Rolf-Dieter, Dr.
Tuchbleiche 8
D-6906 Leimen(DE)

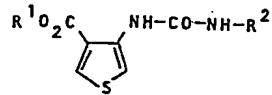
(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(72) Erfinder: Rossy, Phillip A., Dr.
39, Forest Drive
Hillsdale N.J. 07642(US)

(72) Erfinder: Wuerzer, Bruno, Dipl.-Landwirt, Dr.
Ruedigerstrasse 13
D-6701 Otterstadt(DE)

(54) Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

(57) Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester der Formel



in der

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkanyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl und

R² Alkyl, Alkenyl, Alkanyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten,

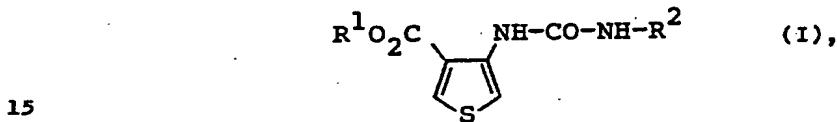
Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

EP 0 116 932 A1

**Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses**

05 Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Wirkstoffen.

10 Es wurde gefunden, daß Thiophen-carbonester der Formel



in der

R^1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkinyl,
 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylthioalkyl,

20 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_7$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl und

R^2 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkinyl, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{10}$ -Phenylalkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylthioalkyl, durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Alkylgruppe substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_7$ -Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, herbizid wirksam sind.

30 R^1 und R^2 in Formel I bedeuten unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkenyl, vorzugsweise $\text{C}_3\text{-}\text{C}_4$ -Alkenyl, unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkinyl, vorzugsweise $\text{C}_3\text{-}\text{C}_4$ -Alkinyl, gegebenenfalls durch

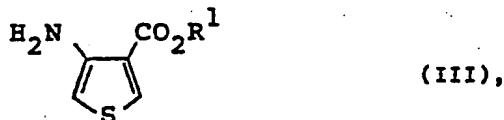
35 Halogen substituiertes $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{10}$ -Phenylalkyl, vorzugsweise $\text{C}_8\text{-}\text{C}_9$ -Phenylalkyl, unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Halogenalkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Halogenalkyl, unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkoxyalkyl oder $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylthioalkyl, vorzugsweise $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl oder $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ -Alkylthioalkyl, durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis

40 4 C-Atomen in einer Alkylgruppe substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, oder $\text{C}_3\text{-}\text{C}_7$ -Cycloalkyl, vorzugsweise $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6$ -Cycloalkyl, beispielsweise Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Pentyl-3, 1,2-Dimethyl-n-propyl,

H/uW

- 1,3-Dimethyl-n-butyl, 1-Ethyl-2-methyl-n-propyl, 1,2,2-Trimethyl-n-propyl, 1,2-Dimethyl-n-hexyl, tert.-Amyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, 2-Ethyl-hexen-2-yl, Hexen-5-yl, 2-Methyl-buten-2-yl, 2-Methyl-buten-1-yl-3, Butin-1-yl-3, Butin-2-yl, Buten-1-yl-3, Propargyl,
- 05 2-Methyl-buten-2-yl-4, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 3-Methyl-buten-1-yl-3, 2-Phenylethyl, Benzyl, am Phenylring durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, substituiertes Benzyl, wie 2,6-Dichlorbenzyl, 2-Chlor-6-fluor-benzyl, 2,6-Difluorbenzyl, 3-Phenyl-n-propyl, 2-Chlorethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 2-Chlor-isopropyl, 1-Chlormethyl-n-propyl;
- 10 2-Chlorbutyl-3, 2-Chlor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluorbutyl-3, 2-Fluor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluor-isopropyl, Chlor-tert-butyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-Methoxy-n-propyl, Methoxyisopropyl, 3-Methoxy-n-butyl, 1-Methoxy-butyl-2, Ethoxy-tert-butyl, Methoxy-tert-butyl, 2-Methoxy-butyl, 4-Methoxy-n-butyl, Methylmercapto-ethyl, Ethylmercapto-ethyl, 3-Methylmercapto-n-propyl, 3-Methylmercapto-n-butyl, 1-Methylmercapto-butyl-2, Methylmercapto-tert-butyl, 2-Methylmercapto-n-butyl, 2-Dimethylamino-ethyl, 2-Methylamino-ethyl, 2-Diethylamino-ethyl, Dimethylaminomethyl, Dimethylaminoethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.
- 15 20 R¹ und R² können auch einen gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder C₁-C₄-Alkyl substituierten Phenylrest, wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, bedeuten.
- 25 25 Bevorzugte Thiophen-carbonester sind Verbindungen der Formel I, wobei R¹ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, und R² C₁-C₄-Alkyl oder C₅-C₆-Cycloalkyl bedeuten.
- 30 30 Man erhält die Thiophen-carbonester der Formel I
- a) durch Umsetzung von Dihydrothiophencarbonestern der Formel
- 35 40
- (II),
- in der R¹ und R² die obengenannten Bedeutungen haben, mit Dehydrierungsmitteln, wie Sulfurylchlorid,
- oder

b) durch Umsetzung von Aminoverbindungen der Formel



in der R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, oder ihrer Salze mit einem Isocyanat der Formel



in der R^2 die obengenannten Bedeutungen hat.

Die Verfahrensvariante a) wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 20 und 60°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt.

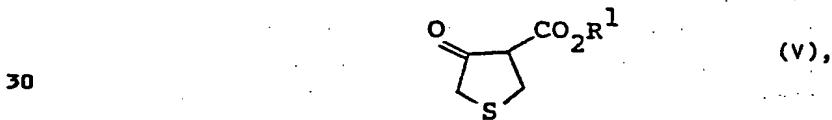
Geeignete Dehydrierungsmittel sind beispielsweise Sulfurylchlorid und Chloranil.

20

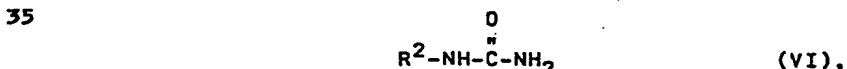
Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung II kann in einem Überschuss oder Unterschuss von bis zu 25 Mol%, bezogen auf das Dehydrierungsmittel, eingesetzt werden.

25

Die Dihydrothiophen-carbonester der Formel II lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Ketoestern der Formel



in der
 R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, mit Harnstoffen der Formel



in der
 R^2 die obengenannten Bedeutungen hat, herstellen.

40

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 50 und 120°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird dem

Reaktionsgemisch ein Kondensationsmittel zugesetzt, beispielsweise p-Toluolsulfinsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Schwefelsäure. Die Menge an Kondensationsmittel beträgt 0,1 bis 20 Mol%, bezogen auf Verbindung V.

05

Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung V kann in einem Überschuß oder Unterschub von bis zu 25 Mol%, bezogen auf Verbindung VI, eingesetzt werden.

10 Ketoester der Formel V, in der R¹ Methyl bedeutet, sind bekannt (J. Org. Chem. 45, 617 (1980)). Ketoester der Formel V, in der R¹ die für Formel I genannten Bedeutungen; mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, werden durch Umesterung von C₁-C₃-Alkylestern der Formel V mit Hydroxylverbindungen der Formel R¹OH, in der R¹ die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, erhalten.

15

Bei dieser Reaktion werden zweckmäßigerweise basische oder saure Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Mol.%, bezogen auf Verbindung V, zugesetzt.

20

Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, oder auch aromatische Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfinsäure. Als basische Katalysatoren kommen tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogen-carbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Barium-oxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zink-hydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natrium-acetat, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, 35 Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Tri-hexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-amino-pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, 40 N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Methyl-imidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methyl-morpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexa-methylenimin, Pyridin, Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Pico-

lin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N^a,N^b-Tetramethylethylendiamin, N,N,N^a,N^b-Tetraethylmethylenediamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N^a-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Tri-furylamin, Triethylendiamin.

05

Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem z.B. Natrium-propionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat, Natriummethylat, Natrium-ethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natriumbutylat, Natriumiso-butylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriummethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-propylat, Kalium-isopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-butylat, Kaliummethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat in Betracht.

Die Herstellung eines Dihydrothiophen-carbonesters der Formel II wird
20 durch folgendes Beispiel erläutert:

15,1 Gew.-Teile 3-Keto-1,5-dihydro-thiophen-4-carbonsäuremethylester, 14,2 Gew.-Teile Cyclohexylharnstoff und 0,5 Gew.-Teile p-Toluolsulfonsäure werden in 100 Gew.-Teilen Xylol 4 Stunden unter Rückfluß bei Verwendung eines Wasserabscheidens gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 20,3 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N^a-(3-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 154 bis 155°C.

30 Entsprechend können beispielsweise folgende Dihydrothiophen-carbonester der Formel II erhalten werden.

	R ¹	R ²	Fp [°C]
35	CH ₃	CH ₃	203-212
	CH ₃	C ₂ H ₅	118-120
	CH ₃	n-C ₃ H ₇	160-161
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	123-125
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	135-137
40	CH ₃	Cyclohexyl	154-155
	CH ₃	Phenyl	168-171
	CH ₃	4-Chlorphenyl	184-187
	CH ₃	3-Chlorphenyl	183-185

	R ¹	R ²	Fp [°C]
	CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	133-137
	CH ₃	CH ₃ CH(Cl)CH ₂	136-139
05	C ₂ H ₅	CH ₃	154-157
	1-C ₃ H ₇	CH ₃	156-159
	CH ₃	2-Phenylethyl	117-119
	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	100-103

- 10 Die Verfahrensvariante b) wird mit ungefähr stöchiometrischen Substanzmengen, d.h. in einem Mengenverhältnis von etwa 0,8 bis 1,2 Mol Verbindung III zu Verbindung IV, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von -20 bis +50°C durchgeführt. Falls Verbindung III als Salz vorliegt, kann eine Base zugesetzt werden. Es kann dann entweder das freie Amin isoliert werden, oder es werden Verbindungen der Formel IV direkt zugegeben. Nach dem Einengen der Lösung reinigt man die Verbindungen der Formel I durch Umlkristallisation oder Chromatographie.
- 20 Geeignete Basen sind tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat,
- 25 Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-amino-30 pyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin,
- 35 Pyridin, Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Trifurylamin, Triethylendiamin.

- Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat, Natrium-methylat, Natriummethyletat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natrium-butylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriummethylenglykolat, Natriumpropylene-(1,2)-glykolat, Natriumpropylene-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethyletat, Kaliummethyletat, Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-butylat, Kaliummethylenglykolat, Kaliumpropylene-(1,2)-glykolat, Kaliumpropylene-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylen-glykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat in Betracht.
- 15 Als Lösungsmittel kommen für beide Verfahrensvarianten a) und b) sowie für das Verfahren zur Herstellung der Dihydrothiophen-carbonester der Formel II z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorethylen, 1,1,2,2- oder 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, o-, m-, p-Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und m-Dichlorbenzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Ether, z.B.
- 20 25 Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butyl-ether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglycoldimethyl-ether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, beta,beta*-Dichlordiethyl-ether; Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol,
- 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10

Beide Verfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder unter Druck, durchgeführt werden; der Einfachheit halber wird Atmosphärendruck bevorzugt.

05 Beispiel 1

9,3 Gew.-Teile 3-Amino-4-methoxycarbonyl-thiophen-hydrochlorid, 6,0 Gew.-Teile Triethylamin, 7,4 Gew.-Teile Cyclohexylisocyanat und 30 Gew.-Teile Acetonitril werden zusammengegeben und 3 Stunden bei 25°C 10 gerührt. Nach dem Einengen wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 4,5 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N⁺-(3-methoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 108 bis 114°C.

Beispiel 2

15 9,0 Gew.-Teile N-(n-Propyl)-N⁺-(3-isobutoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff werden in 55 Teilen trockenem Chloroform vorgelegt. 2,6 Teile Sulfurylchlorid werden bei 30 bis 40°C zugetropft. Die Mischung wird 7 Stunden bei 40°C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das durch Verteilung in Wasser/Methylenchlorid gereinigt werden kann. Man erhält 7,6 Teile N-(n-Propyl)-N⁺-(3-isobutoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff.

¹H-NMR: δ = 7,7 und 8,0 (2 Dubletts, 2 Thiophen-H)

25 Entsprechend können beispielsweise folgende Thiophen-carbonester der Formel I erhalten werden.

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
30 1	CH ₃	CH ₃	113-114
2	CH ₃	C ₂ H ₅	94- 99
3	CH ₃	n-C ₃ H ₇	152-155
4	CH ₃	i-C ₃ H ₇	122-124
35 5	CH ₃	n-C ₄ H ₉	117-119
6	CH ₃	s-C ₄ H ₉	
7	CH ₃	t-C ₄ H ₉	
8	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	
9	CH ₃	i-C ₅ H ₁₁	
40 10	CH ₃	Cyclohexyl	108-144
11	CH ₃	Allyl	
12	CH ₃	Propargyl	
13	CH ₃	Phenyl	

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
14	CH ₃	4-Chlorphenyl	
15	CH ₃	3-Chlorphenyl	
05 16	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	
17	CH ₃	CH ₃ SCH ₂ CH ₂	
18	CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	
19	CH ₃	CH ₃ CH(Cl)CH ₂	
20	CH ₃	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	
10 21	H	CH ₃	
22	H	C ₂ H ₅	
23	H	n-C ₃ H ₇	
24	H	i-C ₃ H ₇	
25	H	n-C ₄ H ₉	
15 26	H	i-C ₄ H ₉	
27	C ₂ H ₅	CH ₃	
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
29	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
30	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
20 31	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
32	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
33	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
34	n-C ₃ H ₇	Cyclohexyl	
35	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
25 36	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
37	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	
38	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
39	n-C ₄ H ₉	CH ₃	
40	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	
30 41	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
42	Cyclohexyl	CH ₃	
43	Cyclohexyl	C ₂ H ₅	
44	Phenyl	CH ₃	
45	Phenyl	C ₂ H ₅	
35 46	Phenyl	i-C ₃ H ₇	
47	Phenyl	n-C ₃ H ₇	
48	4-Chlorphenyl	CH ₃	
49	3-Chlorphenyl	CH ₃	
50	4-Fluorphenyl	CH ₃	
40 51	4-Isopropyl-phenyl	CH ₃	
52	CH ₃	2-Phenyl-ethyl	153-157
53	i-C ₃ H ₇	2-Phenyl-ethyl	

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
54	i-C ₃ H ₇	Cyclohexyl	114-118
55	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	viskos
05 56	i-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	
57	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	

Die Thiophen-carbonester der Formel I können beispielsweise in Form von
 10 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozen-
 tigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen,
 Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder
 Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder
 Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach
 15 den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste
 Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten
 oder Öldispersionen kommen Mineralölfaktionen von mittlerem bis hohem
 20 Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle
 pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und
 aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin,
 Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B.
 25 Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
 Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungs-
 mittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon,
 Wasser, in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder
 30 netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser
 bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldisper-
 sionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungs-
 mittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in
 Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz
 35 Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel
 oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit
 Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze
 40 von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Alkyl-
 arylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze
 der Dibutylnaphthalinsulfinsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate,
 fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole,

Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoc-
05 tylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpoly-etheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxy-
10 propylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfit-
ablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerde wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus,
20 Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesium-oxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

25 Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 30 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 35 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von
40 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 4 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 10 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kiesel säuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kiesel säuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kiesel säuregels gesprührt wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der Mittel kann im Vorauflaufverfahren oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für die Kulturpflanzen weniger verträglich, so können auch Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

- 10 Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bodenart, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,1 bis 5 kg/ha und mehr, vorzugsweise 0,5 bis 3 kg/ha.

Die herbizide Wirkung von Verbindungen der Formel I wird durch Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat.

20 Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät. Unmittelbar danach werden die Wirkstoffe bei Vorauflaufbehandlung auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie werden hierzu in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Die Aufwandmengen betragen dabei 3,0 und 1,0 kg Wirkstoff/ha.

25 Nach dem Aufbringen der Mittel werden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach werden die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen sind. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wird.

30 Für die Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und danach behandelt. Die für die Nachauflaufanwendung eingesetzten Soja- und Reispflanzen werden in einem mit Torfmull (peat) angereicherten Substrat 35 angezogen, um ein günstigeres Wachstum zu gewährleisten. Zur Nachauflaufbehandlung werden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder aber sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Eine Abdeckung unterbleibt bei der Nachauflaufbehandlung. Die Aufwandmenge beträgt beispielsweise 1,0 kg Wirkstoff/ha.

Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 30°C) und für solche gemäßigter

Klima 15 bis 25°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet. Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

Die Testpflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:
 05 *Arachys hypogaea* (Erdnüsse), *Avena fatua* (Flughafer), *Chenopodium album* (Weißer Gänsefuß), *Galium aparine* (Klettenlabkraut), *Gossypium hirsutum* (Baumwolle), *Lamium amplexicaule* (stengelumfassende Taubnessel), *Mercu-
rialis annua* (einjähriges Bingelkraut), *Oryza sativa* (Reis), *Sinapis alba* (weißer Senf), *Solanum nigrum* (schwarzer Nachtschatten), *Triticum aesti-
vum* (Weizen) und *Veronica spp.* (Ehrenpreisarten).

15 Bei Vorauflaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 10 eine beachtliche herbizide Aktivität, insbesondere gegen *Sinapis alba*. Ferner bekämpft Verbindung Nr. 4 bei dieser Anwendungsmethode unerwünschte breitblättrige Pflanzen selektiv in Weizen.

20 Bei Nachauflaufanwendung bekämpft beispielsweise Verbindung Nr. 1 eine ganze Reihe unerwünschter breitblättriger Pflanzen.

In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden, können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

30

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
35	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Avena sativa</i>	Hafer
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
40	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>esculenta</i>	Rote Rübe
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlkübel
	<i>Brassica napus</i> var. <i>rapa</i>	Weißer Rübe

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
05	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor - Färberdistel
	<i>Carya illinoiensis</i>	Pekannußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus maxima</i>	Pampelmuse
	<i>Citrus reticulata</i>	Mandarine
10	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
	<i>Cucumis melo</i>	Melone
	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
15	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
20	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> <i>Gossypium herbaceum</i> <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
25	<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
30	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
35	<i>Malus spp.</i>	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa spp.</i>	Obst- u. Mehlbanane
40	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
05	<i>Phaseolus mungo</i>	Erdbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	<i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i>	Murzelpetersilie
10	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus spp.</i>	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	SÜßkirsche
15	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
	<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
20	<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Sesamum indicum</i>	Sesam
25	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
	<i>Sorghum bicolor (s. vulgare)</i>	Mohrenhirse
	<i>Sorghum dochna</i>	Zuckerhirse
	<i>Spinacia oleracea</i>	Spinat
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
30	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Vaccinium carymbosum</i>	Kulturheidelbeere
	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preißelbeere
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
35	<i>Vigna sinensis (V. unguiculata)</i>	Kuhbohne
	<i>Zea mays</i>	Mais

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Thiophen-carbonester der Formel I mit zahlreichen 40 Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogen-

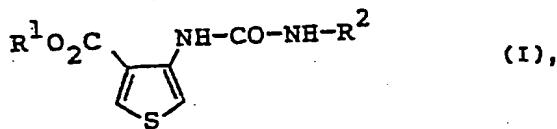
carbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionederivate und andere in Be tracht.

- 05 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Thiophen-carbonester der Formel I bzw. sie enthaltende herbizide Mittel allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist
10 ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Patentansprüche

1. Thiophen-carbonester der Formel

05



in der

10

R^1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkinyl,
 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylthioalkyl,
 $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl
 substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substi-
 tuiertes Benzyl und

15

R^2 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkinyl, gegebenenfalls
 durch Halogen substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Phenylalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Halogen-
 alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylthioalkyl, durch Alkyl-
 amino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Alkyl-
 gruppe substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl oder gegebe-
 nenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl
 bedeuten.

20

2. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß

25

R^1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ -Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ -Alkinyl,
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylthioalkyl,
 $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl und

R^2 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ -Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ -Alkinyl, $\text{C}_8\text{-C}_9$ -Phenylalkyl,
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylthioalkyl,

30

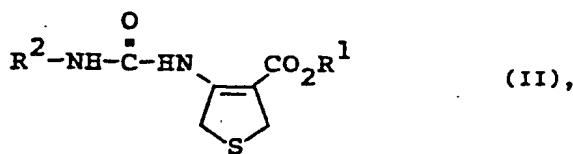
durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen sub-
 stituierteres $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl bedeuten.

35

3. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß R^1 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und R^2 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cyclo-
 alkyl bedeuten.4. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß R^1 Methyl bedeutet.40 5. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-carbonestern der Formel I
 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) einen Dihydrothiophen-carbonester der Formel

05

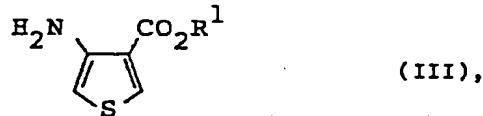


10

in der
 R^1 und R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,
 mit einem Dehydrierungsmittel oder

15

b) eine Aminoverbindung der Formel



20

in der
 R^1 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, oder Salze
 dieser Aminoverbindung mit einem Isocyanat der Formel



25

in der R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt.

30

6. Herbizid, enthaltend einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.

7. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.

35

8. Herbizid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Thiophen-carbonester der Formel I enthält, wobei R^1 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl und R^2 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6$ -Cycloalkyl bedeuten.

40

9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen und/oder die von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhaltenden Flächen mit einer herbizid wirksamen Menge eines Thiophen-carbonesters der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0116932

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 1466

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriebsanspruch	Klassifikation der Anmeldung (Int. Cl. *)
Y	DE-A-2 040 579 (MAY & BAKER) * Ansprüche *	1-9	C 07 D 333/38 A 01 N 47/36
Y	DE-A-2 122 636 (ESSO) * Seiten 3,4; Ansprüche *	1-9	
Y	US-A-3 931 204 (P. CROISIER) * Spalte 8, Zeilen 50-60; Spalte 12, Zeilen 15-23 *	1,5	
A	US-A-2 453 564 (B.R. BAKER) * Ansprüche *	1	
P, Y	EP-A-0 090 309 (BASF) * Ansprüche *	1-9	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)
			C 07 D 333/00 A 01 N 47/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-05-1984	Prüfer	CHOULY J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			